

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03010038
PUBLICATION DATE : 17-01-91

APPLICATION DATE : 14-09-89
APPLICATION NUMBER : 01239388

$$\overline{B_o} = \sum x_i (B_o)_i \quad I$$

APPLICANT : KOBE STEEL LTD;

$$3.513 \leq \overline{B_o} \leq 4.000 \quad (\text{hcp の場合})$$

INVENTOR : ASHIDA YOSHIO;

II

INT.CL. : C22C 14/00

$$2.790 \leq \overline{B_o} \leq 3.000 \quad (\text{bcc の場合})$$

TITLE : METHOD FOR SETTING ALLOY
COMPONENTS IN TI ALLOY HAVING
EXCELLENT CORROSION
RESISTANCE

III

$$2.860 \leq \overline{B_o} \leq 3.000 \quad IV$$

ABSTRACT : PURPOSE: To permit the estimation of the corrosion resistance in Ti alloy and to improve the corrosion resistance with high reliability by determining the kind of elements for alloying into pure Ti and their amounts to be added so that the average bond order found from the bond order of the above elements and the atomic fractional rate of the elements is regulated to the value in the prescribed range.

CONSTITUTION: The average bond order $\overline{B_o}$ of the alloy is found in the inequality I from the bond order $(B_o)_i$ between pure Ti and (i) element for alloying and the atomic fractional rate (x_i) of the (i) element. Then, the kind of the elements for alloying and their amounts to be added are determined so that the average bond order $\overline{B_o}$ satisfy the inequality II or III according to the crystal structure (hcp or bcc) of the Ti alloy contg. the elements for each alloy. Furthermore, in the case where the crystal structure of the Ti alloy is regulated to (bcc), the kind of the elements for alloying and their amounts to be added are determined preferably by applying the inequality IV.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報(A) 平3-10038

⑫ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)1月17日
C 22 C 14/00 Z 8825-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法

⑮ 特 願 平1-239388

⑯ 出 願 平1(1989)9月14日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)3月16日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-65751

⑳ 発 明 者	湯 川 夏 夫	愛知県豊橋市北山町東浦2-1
㉑ 発 明 者	森 永 正 彦	愛知県豊橋市北山町東浦2番地-1
㉒ 発 明 者	森 下 政 夫	兵庫県神戸市須磨区千守町2丁目7-49
㉓ 発 明 者	戸 田 喜 郎	兵庫県神戸市東灘区西岡本5丁目10-12-303
㉔ 出 願 人	湯 川 夏 夫	愛知県豊橋市北山町東浦2-1
㉕ 出 願 人	森 永 正 彦	愛知県豊橋市北山町東浦2-1
㉖ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
㉗ 代 理 人	弁理士 下 市 努	

明 細 書

1. 発明の名称

耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法

2. 特許請求の範囲

(1) 純Tiと合金用i元素との間の結合次数

(B₀)_i及び該i元素の原子分率x_iより、次式

$$B_0 = \sum x_i (B_0)_i$$

によって合金の平均結合次数B₀を求めるとともに、該平均結合次数B₀が各合金用元素を含むTi合金の結晶構造(hcp又はbcc)に応じて、下記範囲

$$3.513 \leq B_0 \leq 4.000 \quad (\text{hcpの場合})$$

$$2.790 \leq B_0 \leq 3.000 \quad (\text{bccの場合})$$

となるように合金用元素の種類及び添加量を定め、
たことを特徴とする耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法。

(2) 各合金用元素を含むTi合金の結晶構造がbccの場合は、上記平均結合次数B₀が

$$2.860 \leq B_0 \leq 3.000$$

となるように合金用元素の種類及び添加量を定め

たことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、耐食性に優れたTi合金を製造する場合の、合金用添加元素の成分設定方法に関し、特にTi合金の耐食性の評価を行うための指数として平均結合次数B₀を採用した合金成分の設定方法に関するものである。

(従来の技術)

Tiは、不動態化されやすい特徴を有しているが、不動態被膜が破壊されやすい塩酸、硫酸などの還元性環境では腐食されやすい。そのため従来からTiに種々の合金用元素を添加することにより、耐食性を改善したTi合金の開発が行われてきた。この従来のTi合金の開発、特性の管理においては、該Ti合金の単数ないし複数の性質に及ぼす合金用元素の影響を実験・測定により求め、これらのデータに基づいて最適合金組成を決定する、いわゆる試行錯誤的な方法が常用的に行われ

特開平3-10038(2)

ている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら従来の試行錯誤的手法によれば、多大な費用と時間を要し極めて非能率的であり、特に多元系の合金についてこのような方法を実施するのは極めて困難である。また、従来あまり実験例のない元素、例えばV等を母金属とする合金を開発する場合はさらに膨大な研究開発投資を必要とする。さらにこの試行錯誤的手法による場合は、その評価も不正確であるため材料の信頼性の向上や高性能化を図る上で大きな問題となっている。

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、予め耐食性指標図を求め、これに基づいて耐食性を予測し、限定された範囲での合金についてのみ実験することにより耐食性の優れたTi合金を開発でき、研究開発投資を軽減できる耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法を提供することを目的としている。

(問題点を解決するための手段)

好ましい。

ここで上記平均結合次数 \bar{B}_0 が、3.513 以下 ($hcp-Ti$)、2.790 以下 ($bcc-Ti$) の場合は、上述の耐食性向上効果が得られず、またこの平均結合次数 \bar{B}_0 が4.000 以上 ($hcp-Ti$)、3.000 以上 ($bcc-Ti$) となるように合金用元素を添加した場合は、熱間においても加工困難となるため好ましくない。

なお、上記i元素の結合次数 $(B_0)_i$ は分子軌道法(Discrete-Variational(DV)-X α クラスター法)によって求めることができる。このDV-X α クラスター法は、数個〜数十個からなる原子の集合体(クラスター)模型を用いて行う分子軌道計算法である。

第9図は、本発明者が上記計算に用いたクラスター模型を示し、第9図(a)は最密六方格子(hcp)、MTi₁₂クラスター模型であり、第9図(b)は体心立方格子(bcc)、MTi₁₂クラスター模型である。但し、図中●はTi、○は合金用元素Mである。

本発明者等は上記問題を解決すべく種々の研究を行い、母金属と合金用元素との間の結合力の大きさを表す結合次数(以下 B_0 と表す)を用いることにより、Ti合金の耐食性を評価し得るとの知見を得た。

本発明は、上記知見に基づくもので、合金用i元素の純Tiに対する結合次数 $(B_0)_i$ 及び該i元素の合金中の原子分率 x_i から、次式

$$\bar{B}_0 = \sum x_i (B_0)_i$$

により平均結合次数 \bar{B}_0 を求める。そしてこの平均結合次数 \bar{B}_0 が、合金用元素を含むTi合金の結晶構造に応じて、

$$hcp \text{ の場合は、 } 3.513 \leq \bar{B}_0 \leq 4.000$$

$$bcc \text{ の場合は、 } 2.790 \leq \bar{B}_0 \leq 3.000$$

となるように合金用元素の種類及びその添加量を定めたことを特徴とする耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法である。

また、合金用元素を含むTi合金の結晶構造がbccの場合は、 $2.860 \leq \bar{B}_0 \leq 3.000$ となるように合金用元素及びその添加量を定めるのがより

上記各図において、格子定数から原子間距離を設定し、クラスター(分子)の電子構造をスレーター(Slater)の提案したX α ポテンシャルを用いて、セルフコンシステントに解く。但し通常の方法とは異なり永年方程式を解くとき、空間にランダムに選んだサンプル点でハミルトニアンと重なり積分の行列要素を計算し、電子エネルギー固有値と固有関数を求める。

このクラスター法はバンド計算法とは異なり、局所電子状態を調べるのに適している。第9図のクラスター模型を用いて合金用元素のまわりの電子状態を調べることにより、合金効果を表すパラメータ、即ちTi母金属と合金用元素Mとの間の結合次数 B_0 を求めることができる。この結合次数 B_0 は母金属Tiと合金用元素Mのそれぞれの原子軌道の重なり積分を、第9図のクラスター内の合金用元素Mの周りのすべての母金属Ti原子に対して計算して求める。ここで多元合金の場合は、上述の式により、合金用元素M中のi元素の結合次数 $(B_0)_i$ の平均値である平均結合次数

百。を求める。

なお、母金属中の合金用元素Mのd軌道エネルギー準位（以下Mdと表す）を用いることによってもTi合金の耐食性を評価することができる。この場合に合金用元素Mを含むクラスターによって計算したd電子レベルには、合金用元素Mに基づく新たな電子準位 ϵ_g 、 ϵ_g の2つの電子レベルが現れる。この両者の平均値をとってMdとして表す。また多元合金の場合は合金用元素M中の各i元素のMdから算出した平均値 \overline{Md} を用いる。

なお本発明者等は、百。- \overline{Md} を用いた相安定性指標図を開発し、すでに出願している（特開昭62-50435号公報参照）。この出願では、合金の機械的性質を改善するために、過剰に元素を追加した場合に有害な相を予測するための指標図を作成したものであるが、本発明は百。- \overline{Md} を用いてTi合金の耐食性を示す指標図を作成したものである。

（作用）

この発明においては、Ti合金の耐食性が母金

た。また各実施例では、具体例1として上記分極測定等を70℃の腐食性溶液で行った例と、具体例2として腐食率測定を浸漬状態の腐食性溶液中で行った例とを示している。

まず、第1の実施例における具体例1を第1図～第9図を用いて詳細に説明する。

まず最初に合金用元素の添加量と百。、 \overline{Md} との関係を調査した。

第1図は、第9図(a)のhcp-Tiのクラスター模型を用い、Tiを母金属とし、図示する各種の合金用元素を加えたとき、合金の百。、 \overline{Md} が指標図上のどの位置に変化するかを示す。例えば、純TiにZrやHfを加えると百。、 \overline{Md} は、図示のTiの位置から添加量が増加するほど右上方に変化し、一方、Alを加えると左下方に変化する。

第2図は、第9図(b)のbcc-Tiのクラスター模型を用い、Tiを母金属とし、図示する各種の合金用元素を加えたとき、合金の百。、 \overline{Md} が指標図上のどの位置に変化するかを示す。例えば

Alと合金用元素との間の結合力の大きさに関係することを見出し、この結合力を表す結合次数を耐食性を示すパラメータとして用いるようにしたから、上記結合次数を合金用元素の種類あるいは添加量から算出することによりTi合金の耐食性を推定することが可能となる。これにより最適合金組成決定のための試行錯誤的な試験の範囲を狭い範囲に限定することができ、この範囲の合金について実験を行うだけでよく、従来方法に比較して大幅に費用、労力及び時間を軽減することができ、かつTi合金の耐食性の改善を高い信頼性をもって実現できる。

（実施例）

以下、本発明の実施例を図について説明する。

後述する実施例はそれぞれhcp-Ti又はbcc-Tiにおける平均結合次数百。の最適範囲を見出すため行ったものであるが、第1の実施例では、該最適範囲の設定のための分極測定及び浸漬試験に腐食性溶液として硫酸溶液を用い、第2の実施例では非腐食性溶液として塩酸溶液を用い

Moを加えると、図示のTiの位置から左上方に変化し、V、Crを加えるとほぼ左方に変化する。またFe、Co、Niを追加した場合、百。、 \overline{Md} は純Tiに比べて下方に変化する。

次に2元素のhcp-Ti合金（ α 合金）、a：純Ti、b：Ti-10wt%Al（以下、原子%を用いる）、c：Ti-2Al、d：Ti-2Nb、e：Ti-2Ta、f：Ti-10Hf、g：Ti-10Zrの各合金を溶製し、70℃、10wt%硫酸溶液中で、分極測定及び浸漬試験を行った。

第3図は分極測定の一例として、g：Ti-10Zr合金の結果を示す。また第4図は上記2元の相合金の結合次数B。と活性溶解ピークの電流密度の関係を示す。第3、第4図から明らかなように、Zrは活性溶解ピークの電流密度を減少させる元素であり、その他、Nb、Ta、Hfも活性溶解ピークの電流密度を減少させた。一方、Alは、活性ピークの電流密度を上昇させた。また、この試験から、合金系に関係なく、結合次数B。と活性溶解ピークの電流密度には、定量的関係が

認められ、結合次数 B_o が大きい合金系ほど、活性溶解ピークの電流密度が低いことがわかった。

このことは、 B_o がh c p-Ti合金の耐食性を評価するのに重要なパラメータであることを示唆している。そして同図から $B_o \geq 3.513$ 以上で純Tiよりも耐食性が改善されることが判る。

この結果Ti合金がh c p構造である場合、上述のように B_o が4.000以上では熱間においても加工困難となる点を考慮に入れると、結合次数 B_o を $3.513 \leq B_o \leq 4.000$ の範囲に設定することができる。

なお、第5図は、浸漬試験における腐食減量と B_o との関係を示し、同図から B_o が大きい合金系ほど耐食性良好となっていることが判り、またこれは第4図の結果に対応している。

次に、Fe, V, Cr, Moを11~22at%の範囲で添加した2元系b c c-Ti合金(β 合金)についても同様の検討を行った場合について説明する。

第6図は分極測定の一例としてTi-11Moの

結果を示し、第7図はこれら2元 β 相合金の結合次数 B_o と活性溶解ピークの電流密度との関係を示す。第6図、第7図からも明らかなように、結合次数 B_o と活性溶解ピークの電流密度の間には、定量的関係が認められる。これは合金系の種類との関連はなく、かつ B_o が大きい合金系ほど、活性溶解ピークの電流密度が低い。このことから B_o がb c c-Ti合金についても耐食性を評価するのに重要なパラメータであることを示唆している。そして $B_o \geq 2.790$ 以上で純Tiよりも耐食性を改善できることが判る。

この結果Ti合金がb c c構造である場合、上記加工性、つまり B_o が3.000以上では熱間でも加工困難となる点を考慮すると、結合次数 B_o を $2.790 \leq B_o \leq 3.000$ の範囲に設定することができる。

なお、Fe, V, Moは腐食電位(カソード反応)をノーブル側にシフトさせる元素であり、特にMoは第5図に示すように腐食電位を大きくシフトさせ、自然浸漬状態で不動態を示した。これ

ら腐食電位をシフトさせる元素は、第2図の B_o - M_d 図上でTiの位置から M_d を左方に変化させる。このことから、 M_d レベルは腐食電位と関係があり、 B_o とともに耐食性の評価に役立つパラメータであることがわかる。また、第8図は浸漬試験における腐食減量と B_o との関係を示す。同図から B_o が大きい合金系ほど耐食性良好となっていることが判り、またこれは第7図の結果に対応している。

次にこの第1の実施例における具体例2について説明する。

ここでは、40% H_2SO_4 浸漬溶液中でb c c-Ti合金の腐食率を測定した。

従来材のTi-35Mo-3Nb合金は、極めて耐食性が良好とされる合金であるが、Mo添加量が多いため、加工性に問題があった。

これに対して、第1表に示すように $B_o \geq 2.860$ となるようにZn, Hfを添加した本発明合金は、加工性が良好で、かつ耐食性についても従来材を上回る超耐食性を示した。

このようにb c c構造を有し、かつ $B_o \geq 2.860$ のTi合金は超耐食性を有することが判る。

この結果b c c構造の場合には、結合次数 B_o の範囲をさらに $2.860 \leq B_o \leq 3.000$ という最優範囲に設定することができる。

次に本発明の第2の実施例について説明する。

ここで上記第1の実施例と大きく異なる点は、分極測定及び浸漬試験を、腐食性溶液として硫酸溶液の代わりに塩酸溶液を用いて行った点である。この結果から本発明の合金成分設定方法によるTi合金は塩酸に対する耐食性にも優れていることが判る。

(第2の実施例の具体例1)

まず上述の α 合金のうちa, b, f, gについて塩酸溶液を用いた分極測定を行った。この結果を第10図に示す。また第11図は塩酸溶液での活性溶解ピークの電流密度と結合次数 B_o との関係を上述の α 合金a~g全てについて示している。これらの図から明らかなように合金系に関係なく、結合次数 B_o と活性溶解ピークの電流密度

には、定量的関係が認められ、結合次数 B_o が大きい合金系ほど、活性溶解ピークの電流密度が低いことがわかった。このことは、 B_o がh c p-Ti合金の耐食性を評価するのに重要なパラメータであることを示唆している。そして同図から $B_o \geq 3.513$ 以上で純Tiに比べ塩素に対する耐食性も改善されることが判る。

この結果Ti合金がh c p構造である場合、上述のように B_o が4.000以上では熱間においても加工困難となる点を考慮に入れると、結合次数 B_o を $3.513 \leq B_o \leq 4.000$ の範囲に設定することができる。

さらに塩酸溶液中への浸漬試験を α 合金a, b, f, gの他に、Ti-2Zrについても行った。この結果を第12図に示す。同図から B_o が大きい合金系ほど耐食性良好となっていることが判り、第11図の結果に対応している。

次に2元素系b c c-Ti合金(β 合金)、具体的にここではTi-8Co, Ti-12Cr, 純Ti, Ti-22V, Ti-8Mo, Ti-8

Niは腐食電位(カソード反応)をノーブル側にシフトさせる元素であり(第13図参照)、特にMoは第6図に示すように腐食電位を大きくシフトさせ、自然浸漬状態で不動電位を示した。これら腐食電位をシフトさせる元素は、第2図の B_o - \overline{M}_d 図上でTiの位置から \overline{M}_d を左方に变化させる。このことから、 \overline{M}_d レベルは腐食電位と関係があり、 B_o とともに耐食性の評価に役立つパラメータであることがわかる。

さらに塩酸溶液を用いた浸漬試験を β 合金についてFe, V, Cr, Co, Moを11~22at%の範囲で添加した β 合金について行った(第15図参照)。同図から B_o が大きいほど耐食性良好となっており、第14図の結果に対応している。(第2の実施例の具体例2)

表2は、40% HCl 浸漬溶液中でb c c-Ti合金の腐食率を測定した結果を示しており、この場合b c c構造を有し、かつ $B_o \geq 2.860$ のTi合金は、塩素に対しても超耐食性を有することが判る。

時間平均3-10038(5)

Niについてアノード分極測定を、Ti-8Co, Ti-12Fe, Ti, Ti-12Cr, Ti-8Ni, Ti-11Moについてカソード分極測定を塩酸溶液を用いて行った。この結果をそれぞれ第13図(a)及び(b)に示す。また第14図はこれら2元 β 元素相合金の結合次数 B_o と活性溶解ピークの電流密度との関係を示している。これらの図から、合金系の種類との関連はなく、かつ B_o が大きい合金系ほど、活性溶解ピークの電流密度が低いという関係が認められる。このことから B_o がb c c-Ti合金についても耐食性を評価するのに重要なパラメータであることを示唆している。そして $B_o \geq 2.790$ 以上で純Tiに比べ塩素に対する耐食性も改善されることが判る。

この結果Ti合金がb c c構造である場合、上記加工性、つまり B_o が3.000以上では熱間でも加工困難となる点を考慮すると、結合次数 B_o を $2.790 \leq B_o \leq 3.000$ の範囲に設定することができる。

またこの第2の実施例でも、Fe, Co, Mo,

第 1 表

合金組成 (wt%)	B_o	\overline{M}_d	腐食率 (mm/y)	
Ti-35Mo-3Nb	2.855	2.342	3.8	従来材
Ti-21.9Mo-2.7Hf-2.8Ta-14.1Nb-11.1Zr	2.892	2.392	2.2	本発明材
Ti-18.6Mo-2.7Hf-2.7Ta-11.1Nb-20.4Zr	2.901	2.435	2.1	-

第 2 表

合金組成 (wt%)	B_o	\overline{M}_d	腐食率 (mm/y)	
Ti-35Mo-3Nb	2.855	2.342	4.6	従来材
Ti-21.9Mo-2.7Hf-2.8Ta-14.1Nb-11.1Zr	2.892	2.392	3.7	本発明材
Ti-18.6Mo-2.7Hf-2.7Ta-11.1Nb-20.4Zr	2.901	2.435	3.6	-

(発明の効果)

以上のようにこの発明に係る耐食性に優れたTi合金の合金成分設定方法によれば、純Tiに対する合金用i元素の結合次数(B_o)と該i元素の原子分率x_iとから求めた平均結合次数B_oが所定範囲内の値になるように合金用元素の種類及び添加量を定めたので、耐食性の改善効果を予測でき、限定された範囲の合金について実験を行うだけでよく、従来方法に比較して大幅に費用、労力及び時間を軽減することができ、かつTi合金の耐食性を改善できる効果がある。

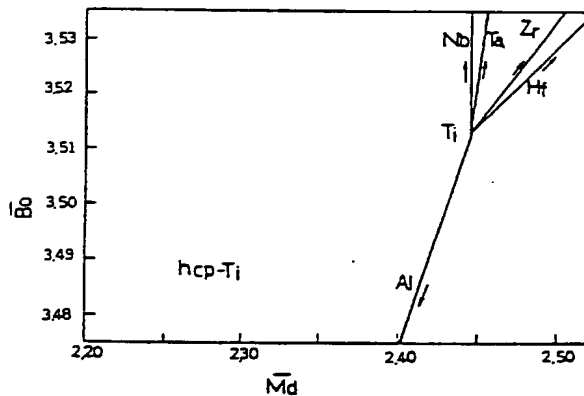
4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第9図は本発明の第1の実施例による合金成分設定方法を説明するための図であり、第1図はhcp-Ti合金における合金元素の耐食性への効果を示す線図、第2図はbcc-Ti合金における合金元素の耐食性への効果を示す線図、第3図はTi-10Zr合金の分極曲線図、第4図はhcp-Ti合金の活性溶解ピーク電流を示す耐食性指標図、第5図はhcp-Ti合金の

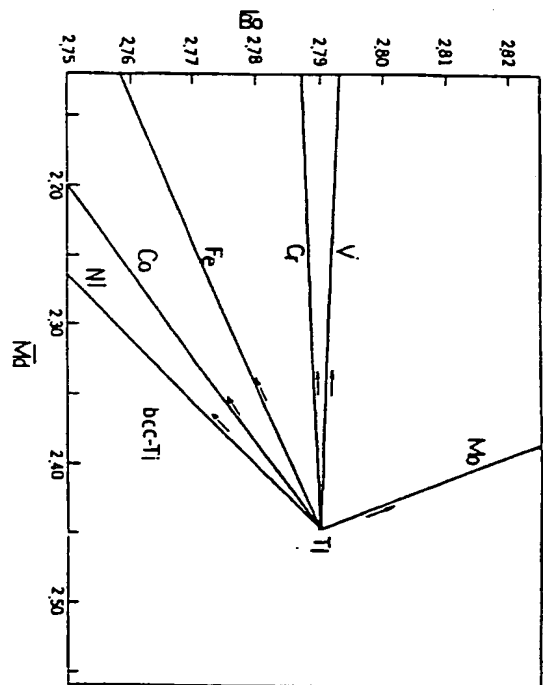
腐食減量を示す耐食性指標図、第6図はTi-11Mo合金の分極曲線図、第7図はbcc-Ti合金の活性溶解ピーク電流を示す耐食性指標図、第8図はbcc-Ti合金の腐食減量を示す耐食性指標図、第9図(a)、(b)はそれぞれhcp-Ti、bcc-Tiクラスター模型の斜視図である。また第10図ないし第15図は本発明の第2の実施例による合金成分設定方法でのデータを示す図であり、第10図はhcp-Ti合金のアノード分極曲線図、第11図はhcp-Ti合金の活性溶解ピーク電流を示す耐食性指標図、第12図はhcp-Ti合金の腐食減量を示す耐食性指標図、第13図(a)はbcc-Ti合金のアノード分極曲線図、第13図(b)はbcc-Ti合金のカソード分極曲線図、第14図はbcc-Ti合金の活性溶解ピーク電流を示す耐食性指標図、第15図はbcc-Ti合金の腐食減量を示す耐食性指標図である。

特許出願人 湯川夏夫 森永正彦

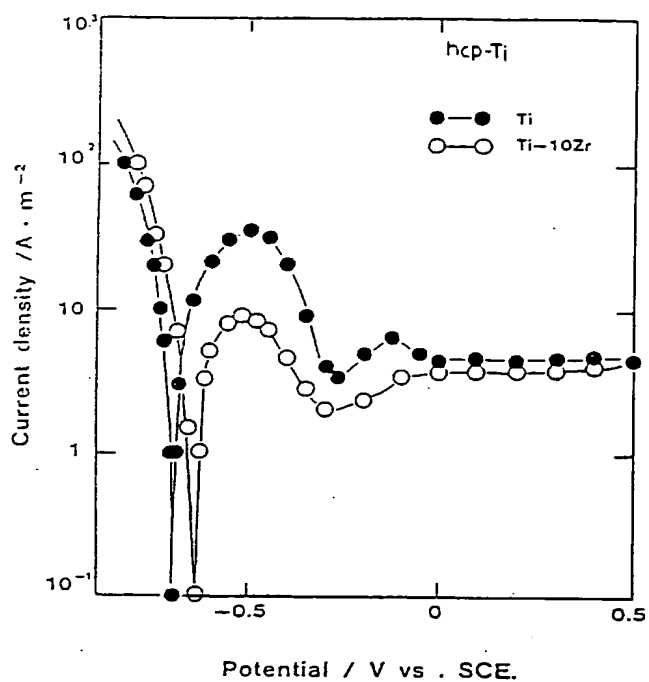
第1図



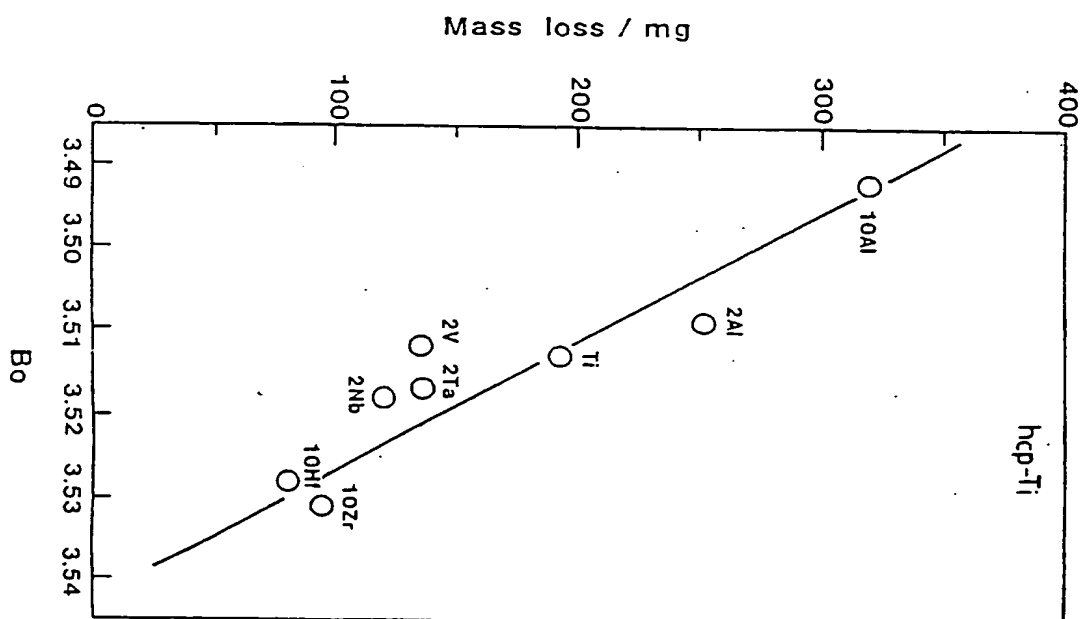
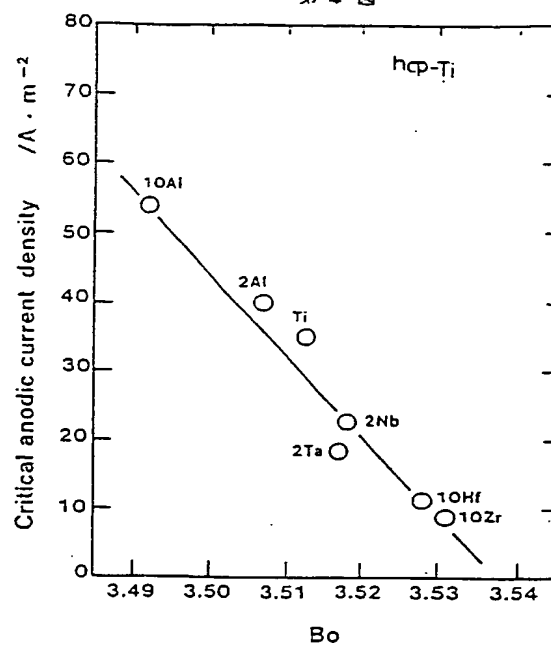
第2図



第 3 図

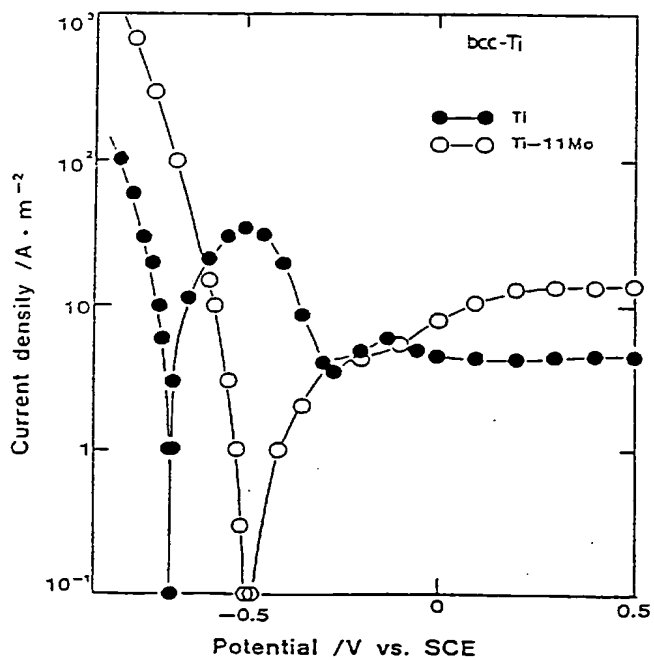


第 4 図

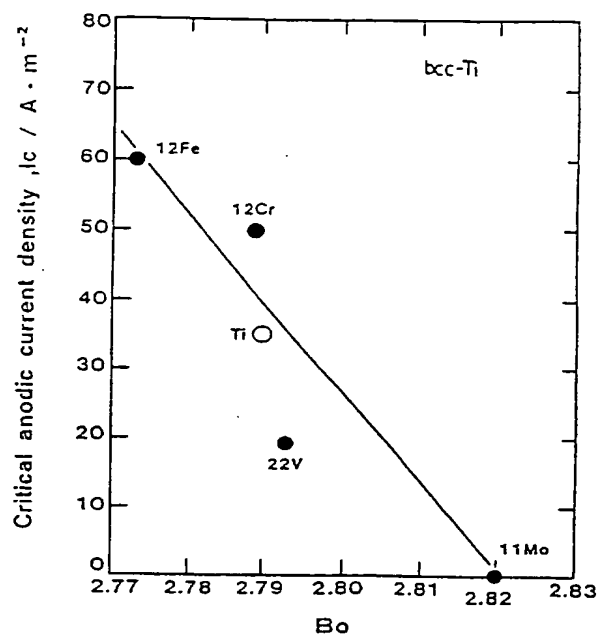


第 5 図

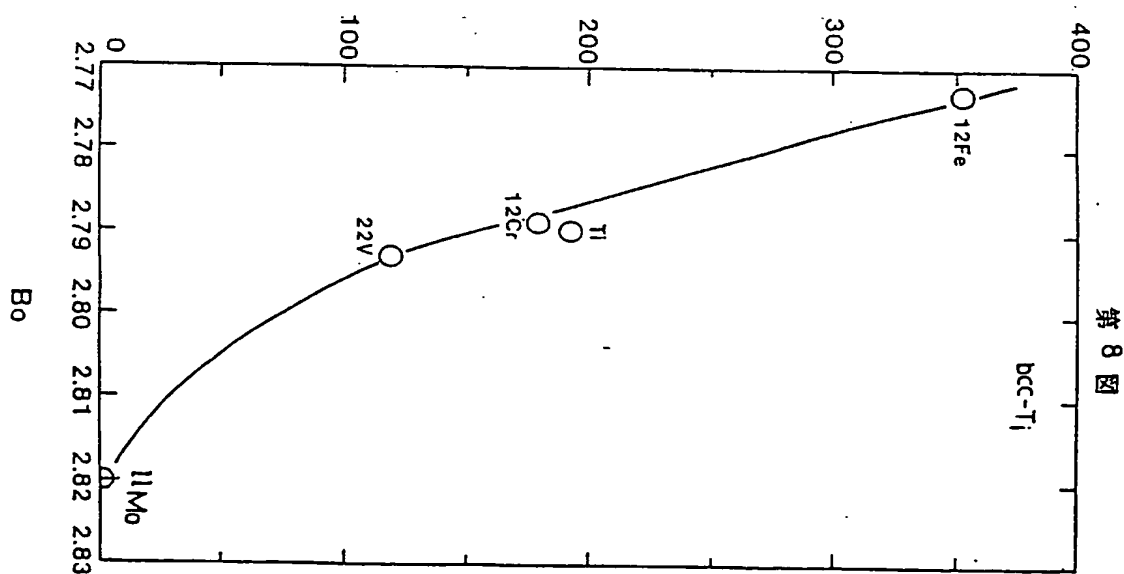
第 6 図



第 7 図

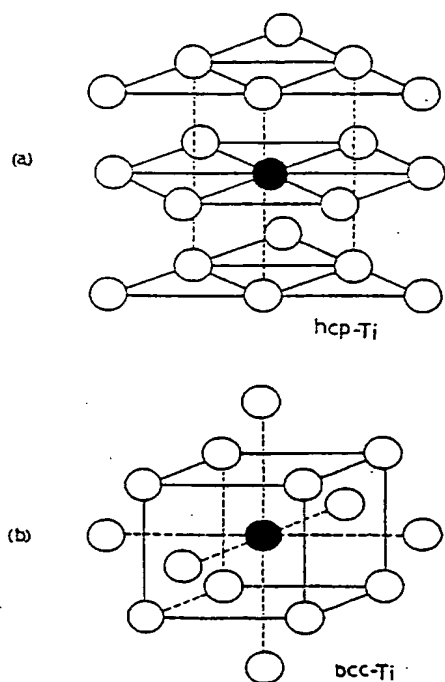


Mass loss / mg

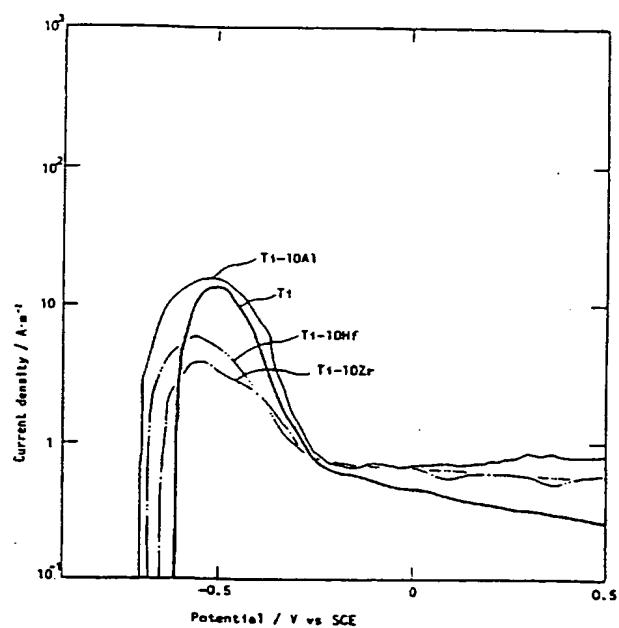


第 8 図

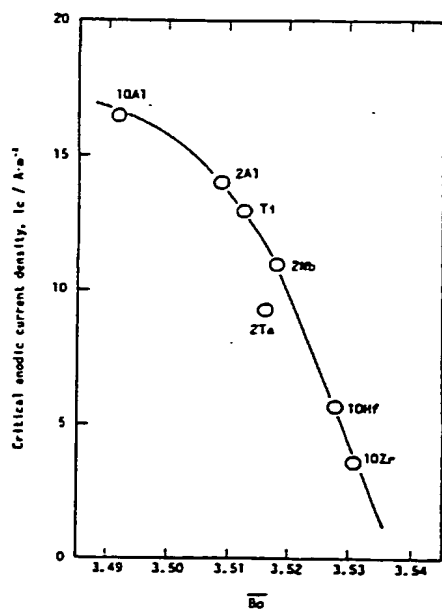
第 9 図



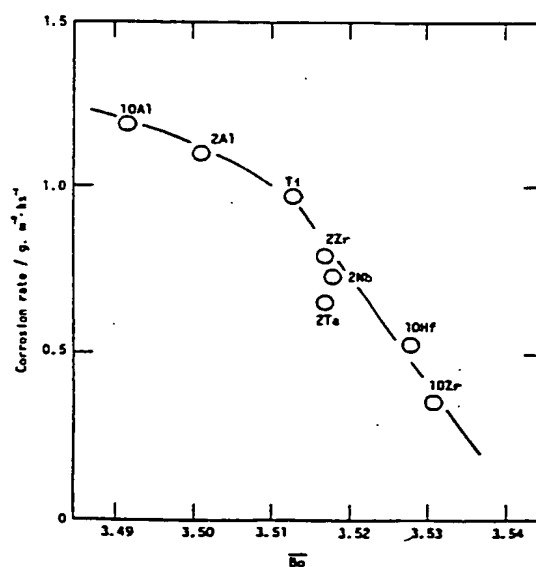
第 10 図



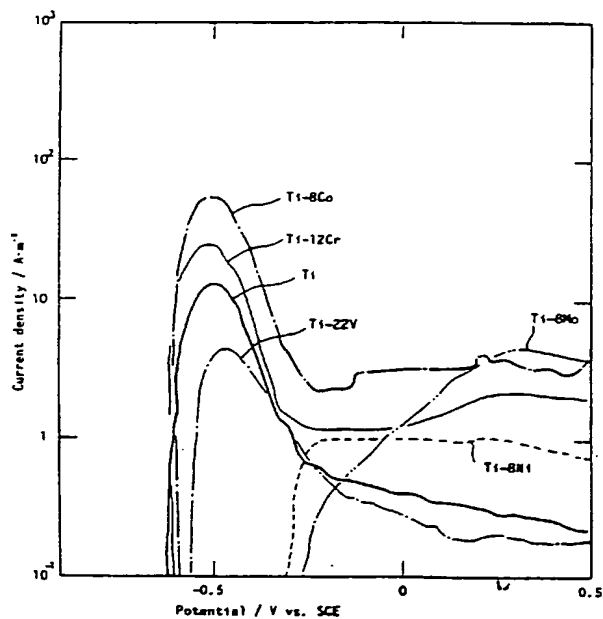
第 11 図



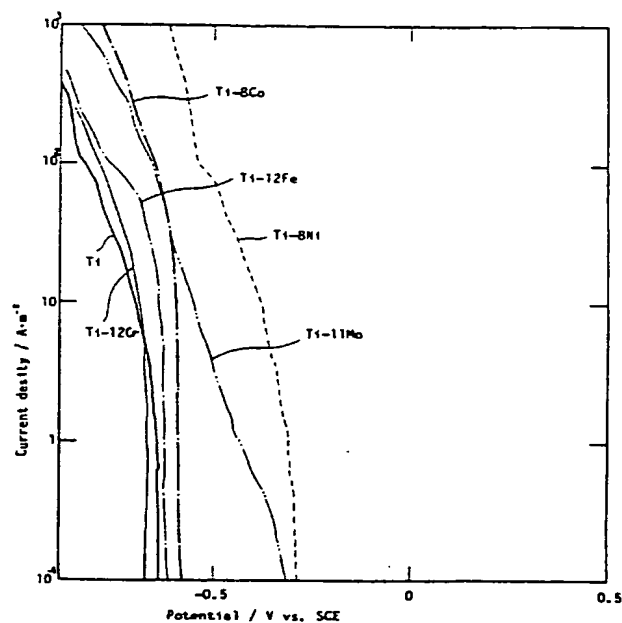
第 12 図



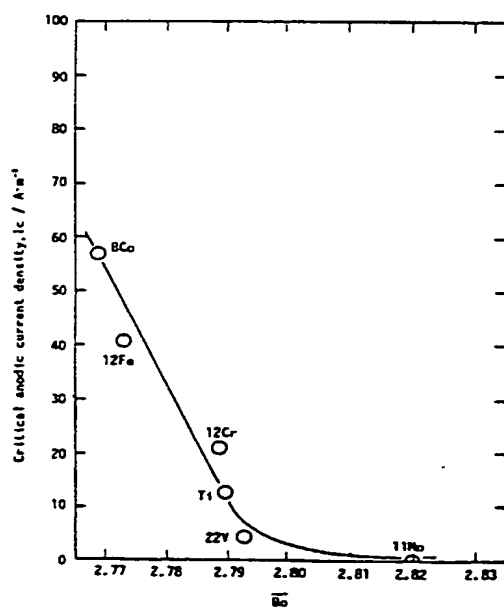
第 13 圖 (a)



第 13 圖 (b)



第 14 圖



第 15 圖

